

Date of Deposit March 25, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR1.10 on the date indicated above and is addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

1

明細書

Name: Yue & Ruan
(typed or printed)

Signature Yue & Ruan
有機無機ハイブリッド材料および前記有機無機ハイブリッド材料を合成するための組成物、並びに前記有機無機ハイブリッド材料の製造方法

5 技術分野

本発明は、金属酸化物マトリクスを有する有機無機ハイブリッド材料、および前記有機無機ハイブリッド材料の原料となる塗布用組成物に関する。また、前記有機無機ハイブリッド材料の製造方法に関する。

10 背景技術

光、電子、化学、生体などに関わる機能性材料として、近年、有機無機ハイブリッド材料の開発が盛んに行われている。

有機無機ハイブリッド材料の合成手法はいくつか提案されているが、例えば、有機極性分子の層状構造無機化合物へのインターカレーションが知られている。この手法を用いることで、光記憶材料あるいはエキシマ蛍光発光コーティング材料への応用（特許文献 1 参照）や、有機 EL 素子への応用（非特許文献 1 参照）などが提案されている。

〔特許文献 1〕

特開平 11-263615 号公報

20 〔非特許文献 1〕

M. エラ、外 3 名、アプライド フィジクス レターズ、Vol. 65、
No. 8、676-678 (1994)

また、有機無機ハイブリッド材料の合成手法として特に注目されているものに、ゾルーゲル法がある。ゾルーゲル法とは、液相反応により固体を生成させる化学反応の一種であり、コロイドが十分に流動性を持って安定している状態（ゾル）を調製し、溶媒等を濃縮・蒸発させることにより流動性を失った固体の状態（ゲル）に転移させる合成手法である。このようなゾルーゲル法の詳細については、多くの出版物から知見を得ることができる（例えば、非特許文献 2 参照）。また、ゾルーゲル法は元々、ガラスを製造する技術として注目されたものであり、現在では各種コーティング膜・バルク体の製法として既に実用化されている（非特許文献 3 参照）。

10 [非特許文献 2]

作花済夫 著、ゾルーゲル法の科学（アグネ承風社），4-8（1988）

[非特許文献 3]

作花済夫、セラミックス、第 37 巻、第 3 号、136-142（2002）

そして、このゾルーゲル法で得られる乾燥ゲルの状態を最終生成物として用いるのであれば、100～200℃程度の低温の熱処理で済むため、熱に弱い有機基や有機化合物（すなわち有機骨格）を導入した有機無機ハイブリッド材料を容易に合成することができる。つまり、低温で無機マトリクス（特に酸化物マトリクス）を形成できることが、有機無機ハイブリッド材料を合成する際におけるゾルーゲル法のメリットの一つと言える。

20 ところで、ゾルーゲル法により有機無機ハイブリッド材料を合成する場合には、無機マトリクスと有機骨格との相溶性が重要になってくる。言い方を換えれば、有機骨格が凝集して相分離を起こさないよう、無機マトリクスと

有機骨格との間に何らかの相互作用を持たせ、均一に分散するようにしなければならない。

そのための手法としては、オルガノシリケートを用いた有機無機ハイブリッド化が一般的である。オルガノシリケートとは、アルコキシル基を他の一部有機基で置換したシリケートのことであり、ポリジメチルシロキサンが代表的である。このようなオルガノシリケートを加水分解・重縮合することにより、共有結合を介して無機マトリクスと有機骨格が結合（相互作用）している有機無機ハイブリッド材料を合成できるため、先に述べた相分離のような現象を引き起こすことはない。

- 10 このようなオルガノシリケートから得られる有機無機ハイブリッド材料は、耐熱性の高さといったような無機化合物の特徴と、柔軟性といったような有機化合物の特徴とを併せ持つ。例えば、ポリジメチルシロキサンを用いることで、ゴムのような性質を持ち、かつ耐熱性の高い有機無機ハイブリッド材料が合成されている（非特許文献 4 参照）。また、摺動部材への適用な
- 15 ども提案されている（特許文献 2 参照）。

〔非特許文献 4〕

ノリコ ヤマダ、外 2 名、ジャーナル オブ マテリアルズ ケミストリー、vol. 7、No. 8、1491-1495（1997）

〔特許文献 2〕

- 20 特開 2002-212422 号公報

この他、オルガノシリケートに対してさらに有機化合物を添加し、ゾルゲル法により合成した有機無機ハイブリッド材料もある。この場合も、オル

ガノシリケート由来の有機基と添加した有機化合物との間で、 $\pi-\pi$ スタッキングのような相互作用を持たせることで、相分離を回避することができ、有効である。応用例としては、色素を添加することによる着色ガラスびんへの応用（非特許文献5参照）や、発光体を添加することによる有機EL素子への応用（非特許文献6および7、特許文献3および4参照）などが考えられている。これらに関しても、無機化合物が持つ機械強度・耐久性の高さと、有機化合物が持つ多様な光物性（吸収・発光特性）を合わせ込んだものと言える。

〔非特許文献5〕

- 10 有機無機ハイブリッド材料 技術資料集（技術情報協会）、208-215

〔非特許文献6〕

トニー ダンタス デ モレイス、外3名、アドバンスド マテリアルズ、vol. 11、No. 2、107-112（1999）

- 15 〔非特許文献7〕

モニカ シュナイダー、外3名、アドバンスド マテリアルズ、vol. 12、No. 5、351-354（2000）

〔特許文献3〕

特開平9-279135号公報

- 20 〔特許文献4〕

特開2000-306669号公報

上述の通り、オルガノシリケートを用いることで、シリカマトリックスを

持ち、かつ有機化合物と無機化合物の特徴を併せ持つ有機無機ハイブリッド材料が合成できる。しかしながら、これらの手法は当然、シリカマトリクスを持つ有機無機ハイブリッド材料にしか適用できない。

金属酸化物の中には、耐久性・耐熱性・機械特性等の面でシリカに勝るものが数多く存在する。また、シリケートを用いるゾルーゲル法は、基本的に酸またはアルカリを必要とする上に、完全にゲル化するのに時間もかかるため、プロセス的にも有用ではない。したがって、シリカマトリクス以外に、金属酸化物マトリクスを持つ有機無機ハイブリッド材料を合成する手法を見出すことは重要である。

- 10 有機無機ハイブリッド材料ではなく、単に金属酸化物をゾルーゲル法により作製する手法自体はよく知られており、通常、金属アルコキシドを出発原料とする場合が多い。この場合、シリケートとは異なり、酸やアルカリを必要としないというメリットもある。ただし、金属アルコキシドは加水分解速度が極めて速い（非特許文献 8 参照）ため、加水分解・重縮合させるための
- 15 水を加えるとすぐに水酸化物や酸化物の沈殿を生じてしまい、安定なゾルを調製できないのが難点である。

〔非特許文献 8〕

ジアニエ ウェン、外 1 名、ケミストリー オブ マテリアルズ、No. 8、1667-1681 (1996)

- 20 これを克服するためには、加水分解の反応速度を遅くする必要があるが、よく用いられている手法として化学改質（例えばキレート安定化）が知られている（非特許文献 9 参照）。これは、金属アルコキシドのアルコキシル基

を一部、 β -ジケトンやアルカノールアミン等で置換することにより、加水分解による急速なネットワークの形成を防ぐというものである。このような化学改質により、例えばジルコニアのように強度の優れた金属酸化物材料のコーティング膜を、ゾルーゲル法により形成することができる（特許文献 5 参照）。

〔非特許文献 9〕

C. サンチェス、外 3 名、ジャーナル オブ ノンクリスタリン ソリ
ツ、vol. 100、65-76（1988）

〔特許文献 5〕

10 特開平 10-259095 号公報

また、配位した β -ジケトン自体の特性を利用し、金属酸化物のパターニングに応用した例もある（非特許文献 10、特許文献 6 参照）。すなわち、キレートを形成した β -ジケトンは紫外域に吸収を有し、その吸収に対応する紫外光を照射することにより容易に脱離するため、 β -ジケトンで安定化
15 したゾルを成膜後、紫外線を照射することで、その照射部のみ加水分解・重縮合が進行して容易にゲル化する。そして、未照射部はゲル化しておらず、溶媒で洗い流せるため、パターニングが可能となるのである。

〔非特許文献 10〕

カツヒデ シンモウ、外 2 名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプラ
20 イド フィジクス、vol. 33、No. 8B、L1181-L1184（1994）

〔特許文献 6〕

特許第 3 3 4 3 3 7 7 号

ただし、これらの報告は全て、金属酸化物をゾルーゲル法で作製するための手法であり、金属酸化物マトリクスを有する有機無機ハイブリッド材料の合成に関する報告ではない。

5

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

- 10 以上で述べたように、有機無機ハイブリッド材料のほとんどはシリカマトリクスであり、金属酸化物マトリクスのそれは極めて少ない。単に、金属アルコキシドと何らかの有機化合物とを同一の溶媒に溶解したゾルを調製し、有機無機ハイブリッド材料をゾルーゲル法により合成することは可能であるが、その際の金属酸化物マトリクスには最終的に有機基が存在しないため、先に述べた相溶性の問題が出てくる。したがって、金属酸化物マトリクスに直接有機基が結合した有機無機ハイブリッド材料が必要である。
- 15 また、上記の非特許文献 1 0 および特許文献 6 で報告されている β -ジケトンを用いた化学改質（キレート安定化）にしても、 β -ジケトンはゾルを安定させるために添加したものであり、焼成や紫外線の照射で最終的にはマトリクスから脱離してしまう。つまり、金属酸化物マトリクスに直接結合したまま残留することで、単なる金属酸化物とは異なる機能を発現するという
- 20 有機無機ハイブリッド材料を実現することはできない。

そこで本発明では、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有する有機無機ハイブリッド材料を提供することを課題とする。特に、金属酸化物

マトリクスに直接結合した有機基が、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を提供することを課題とする。

また本発明では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成するための原料（塗布用組成物）を提供することを課題とする。さらに、その塗布用組成

- 5 物を用いて本発明の有機無機ハイブリッド材料を製造する手法を提供することを課題とする。

（課題を解決するための手段）

- 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、金属原子に対してキレートを形成することにより着色性・発光性・半導体性を示す有機化合物（代表的には蛍光
- 10 キレート剤など）を、金属アルコキシドないしは化学改質された金属アルコキシド、あるいは金属塩の溶液に添加してゾルを調製し、ゾルーゲル法を適用することで、前記した課題を解決する有機無機ハイブリッド材料が合成できることを見出した。

- 本発明に係る有機無機ハイブリッド材料は、金属酸化物マトリクスに発
- 15 光性・着色性・半導体性を発現できる有機基（キレート剤）が結合しているという極めて新規な発想に基づく構造を有している。

- 本発明の構成は、一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、前記配位子が、前記金属原子に対してキレートを形成することにより
- 20 り着色性または発光性または半導体性を示す有機無機ハイブリッド材料である。なお、以下では、上記のような機能を有する配位子のことを機能性キレート剤と記す。

- また、機能性キレート剤としては、フェノール性水酸基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基と、
- 5 窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、のいずれかが好ましい。
- 10 これらの機能性キレート剤は、フェノール性水酸基を有するものであればフェノール性水酸基が、カルボキシル基を有するものであればカルボキシル基が、ヒドロキシルアミノ基を有するものであればヒドロキシル基が、それぞれ脱プロトン化し、酸素原子が金属原子と結合する。そして、複素環の窒素原子、またはアゾメチン基、またはカルボニル基が配位結合を形成する
- 15 ことによりキレートを形成する。なお、これらの機能性キレート剤は、金属原子と結合することにより着色性・発光性・半導体性を容易に発現できる上に、金属に対する結合力も強固であるため有用である。
- さらに、機能性キレート剤としてより好ましくは、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその
- 20 誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2

ー（２－ヒドロキシフェニル）ピリジンおよびその誘導体、３－ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、５－ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリ
ン－３－カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘
5 導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、Ｎ－ベンゾイル－Ｎ－フェ
ニル－ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、Ｎ－シンナモイル－Ｎ－フェ
ニル－ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかである。

なお、本発明の有機無機ハイブリッド材料における金属酸化物マトリクス
の金属原子は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ス
10 カンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、
亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれる
いずれかの元素であることが好ましい。これらの元素を有する金属酸化物マ
トリクスを用いることで、特に強い発光性を達成することができる。

また本発明では、上述した本発明の有機無機ハイブリッド材料に対し、さ
15 らに芳香族化合物を添加してもよい。この時添加する芳香族化合物としては、
本発明における機能性の観点から、有機色素または有機発光体または有機半
導体であることが好ましい。

ここで、本発明の有機無機ハイブリッド材料は、発光性・半導体性を併せ
持つことができるのも特徴の一つである。したがって本発明では、本発明の
20 有機無機ハイブリッド材料を用いたキャリア注入型のエレクトロルミネッ
セント素子、および前記エレクトロルミネッセント素子を用いた発光装置も
含むものとする。むろん、機能性キレート剤の量によっては本発明の有機無

機ハイブリッド材料を絶縁体とすることも可能であるため、真性エレクトロルミネッセント素子を作製することもできる。また、その真性エレクトロルミネッセント素子を用いた発光装置を作製することもできる。

5 なお、発光装置とは、発光素子としてエレクトロルミネッセント素子を用いた画像表示デバイスもしくは発光デバイスを指す。また、エレクトロルミネッセント素子にコネクタ、例えばフレキシブルプリント基板（FPC : Flexible Printed Circuit）もしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくはTCP（Tape Carrier Package）が取り付けられたモジュール、
10 TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、またはエレクトロルミネッセント素子にCOG（Chip On Glass）方式によりIC（集積回路）が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

15 また、本発明の有機無機ハイブリッド材料はガラス上に容易にコーティングすることができ、機能性（着色・発光等）コーティングがなされたガラス製品を作ることができるため、有用である。したがって本発明では、本発明の有機無機ハイブリッド材料が成膜されたガラス製品も含むものとする。

ところで、上述した本発明の有機無機ハイブリッド材料は、ゾルーゲル法により合成することが好ましい。したがって、この時用いるゾル（塗布用組成物）を提供することも重要な発明である。したがって本発明の塗布用組成物の構成は、少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、上述した機能性キレート剤と、有機溶媒と、
20

を含む塗布用組成物である。金属アルコキシドおよび金属塩の金属種としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかの元素であることが好ましい。

- 5 なお、塗布用組成物として添加する機能性キレート剤の量は、本発明の有機無機ハイブリッド材料が金属酸化物マトリックスを形成しなければならないことを考慮し、金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して1当量以下であることが好ましい。

- 10 塗布用組成物における有機溶媒としては、低級アルコール、またはテトラヒドロフラン、またはアセトニトリルを含む有機溶媒であることが好ましい。この時、低級アルコールとしてより好ましくは、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、および*tert*-ブタノールからなる群より選ばれるいずれかのアルコールである。

- 15 また、本発明の塗布用組成物は、機能性キレート剤が化学改質剤（キレート安定化剤）の役割を果たすことによってある程度安定化されているため、さらに水を添加してもよい。この時の水の添加量は、金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して2当量以上6当量以下であることが好ましい。

- 20 また、析出が起こらないように塗布用組成物をさらに安定化させるため、上述した本発明の塗布用組成物に対し、さらに化学改質剤を添加してもよい。この時、化学改質剤としては、キレート安定化剤である β -ジケトンを用いることが好ましい。なお、化学改質剤の添加量として好ましくは、金属アル

コキシドおよび／または金属塩に対して0.5当量以上6当量以下である。

さらに本発明では、上述した本発明の塗布用組成物に対し、さらに芳香族化合物を添加してもよい。この時添加する芳香族化合物としては、本発明における機能性の観点から、有機色素または有機発光体または有機半導体であることが好ましい。

ところで、以上で述べた塗布用組成物を基材に塗布し、本発明の有機無機ハイブリッド材料を成膜する製造方法も、本発明に関わるものである。したがって本発明では、本発明の塗布用組成物を基材上に湿式塗布した後、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する有機無機ハイブリッド材料の製造方法も含むものとする。

さらに、本発明の塗布用組成物が化学改質剤として β -ジケトンを含む場合、 β -ジケトンが金属にキレート配位した状態の紫外吸収スペクトルに対して重なりを持つ波長の紫外線を照射し、その後、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成してもよい。

15 なお、上述した製造方法において、湿式塗布の手法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法、のいずれかであることが好ましい。

(発明の効果)

本発明を実施することで、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有する有機無機ハイブリッド材料を提供することができる。特に、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基が、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を提供することができる。

また、本発明を実施することで、本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成するための原料（塗布用組成物）を提供することができる。さらに、その塗布用組成物を用いて本発明の有機無機ハイブリッド材料を製造する手法を提供することができる。

5

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた薄膜の概念図である。

図 2 は、従来の分子性薄膜の概念図である。

図 3 は、芳香族化合物が添加された本発明の有機無機ハイブリッド材料の概
念図である。

図 4 は、本発明の塗布用組成物を用いた有機無機ハイブリッド材料の作製法を示す図である。

図 5 は、本発明の塗布用組成物を用いた有機無機ハイブリッド材料の作製法を示す図である。

15 図 6 は、本発明のエレクトロルミネッセント素子の構造を示す図である。

図 7 は、本発明の発光装置の概略図である。

図 8 は、本発明の発光装置の概略図である。

図 9 は、本発明の発光装置を用いた電気器具の例を示す図である。

図 10 は、本発明の発光装置を用いた電気器具の例を示す図である。

20 図 11 は、実施例 1 で調製した塗布用組成物の IR 吸収スペクトルを示す図である。

図 12 は、実施例 2 で合成した有機無機ハイブリッド材料の UV-Vis 吸

収スペクトルを示す図である。

図 1 3 は、実施例 2 で合成した有機無機ハイブリッド材料の P L スペクトルを示す図である。

図 1 4 は、比較例 1 で合成した従来の金属酸化物薄膜の U V - V i s 吸収スペクトルを示す図である。

図 1 5 は、実施例 3 で合成した有機無機ハイブリッド材料の電流 - 電圧特性を示す図である。

図 1 6 は、実施例 6 で合成した 4 種のサンプルの写真を示す図である。

10 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施形態について、以下に説明する。

まず、本発明の基本的な概念を、図 1 を用いて説明する。なお図 1 では、金属酸化物マトリクスとしてアルミナマトリクスを、機能性キレート剤として 8 - キノリノールを用いた本発明の有機無機ハイブリッド材料 1 0 2 が、
15 基材 1 0 1 上に成膜されている場合を例に説明する。他の金属酸化物マトリクスを用いる場合や、複数の金属元素を有する複合金属酸化物マトリクスを用いる場合、あるいは他の機能性キレート剤を用いる場合も、基本原理は全て同様である。

図 1 に示すように、本発明の基本構成は、金属酸化物マトリクス 1 0 3 の
20 金属原子に対し、機能性キレート剤 1 0 4 がペンダント状にキレート配位している状態である。したがって、機能性キレート剤 1 0 4 がキレートを形成したまま金属酸化物マトリクス 1 0 3 に複合化されることになり、従来にな

い新たな物性（金属酸化物の丈夫な骨格を持ちつつ、蛍光キレート剤による有機化合物の発光が得られる、など）を期待することができる。

- ここで、対比のために、アルミニウムに3つの8-キノリノールが結合した発光性の金属錯体（ Alq_3 ）を用いて、その薄膜202（蒸着膜等）を
- 5 基材201上に成膜した際の概念図を図2に示す。この薄膜は Alq_3 分子203の集合体（分子性薄膜）であり、分子203同士は弱い分子間力により相互作用しているだけである。一方で、図1で示した本発明の有機無機ハイブリッド材料で薄膜を形成すれば、 Alq_3 と同様の発光特性を示す上に、金属酸化物マトリクスすなわち共有結合にて膜が形成されているため、耐熱
- 10 性や機械強度等にも優れる。

また、本発明の有機無機ハイブリッド材料は、単に有機化合物が金属酸化物マトリクスに分散された状態ではなく、キレート配位という強い結合で金属酸化物マトリクスと機能性キレート剤が相互作用している。したがって、相分離のような問題も生じることはない。

- 15 また、図1で示したような有機無機ハイブリッド材料は、金属酸化物マトリクスに機能性キレート剤という有機基が結合しているため、さらに芳香族化合物を添加して有機無機ハイブリッド材料を形成したとしても、相分離することはない。その概念を、図3を用いて説明する。

- 図3では、図1と同様、金属酸化物マトリクス103の金属原子に対し、
- 20 機能性キレート剤104がペンダント状にキレート配位している状態である。この状態に、さらに芳香族化合物301が添加された場合、機能性キレート剤104には π 電子が存在しているため、芳香族化合物301と機能性

キレート剤 104 との間で、 π - π スタッキング相互作用 302 が生じる。このため、相分離のような現象を回避することができるのである。このような観点からは、機能性キレート剤 104 が π 電子を有することが望ましいが、必ずしもそれに限られることはない。

- 5 次に、図 1 で示したような有機無機ハイブリッド材料を合成する手法として、金属アルコキシドと機能性キレート剤とを含むゾル（本発明の塗布用組成物）を調製し、ゾルーゲル法により合成する手法を例示する。そのスキームを図 4 および図 5 に示す。なお、図 4 および図 5 では、金属アルコキシドとしてアルミニウムアルコキシドを、機能性キレート剤として 8-キノリノールを用いる場合を例に説明する。他の金属アルコキシドを用いる場合や、
10 複数のアルコキシドを用いる場合、複数の金属元素を有する複合金属アルコキシドを用いる場合、金属塩を用いる場合、あるいは他の機能性キレート剤を用いる場合も、基本原理は全て同様である。

- 図 4 は、機能性キレート剤を化学改質剤（キレート安定化剤）として兼用
15 する場合である。図 4 では、金属アルコキシド 401 と機能性キレート剤 402 を 2 : 1 [単位 ; mmol] の割合で適当な有機溶媒に溶解して反応させた溶液 403 を調製し、加水分解・重縮合を行い、焼成することにより本発明の有機無機ハイブリッド材料 404 を得ている。水の添加量としては、金属アルコキシドの金属が通常 2 価～6 価であるため、金属アルコキシドに
20 対して 2 当量以上 6 当量以下が好ましい。ただし、加水分解は必ずしも必要ではない。

また、図 4 の手法では、機能性キレート剤と化学改質剤（キレート安定化

剤)の役割を8-キノリノールが兼用しているため、8-キノリノールの量を減らしていった場合、安定化能力が大きく損なわれる。そこで、図5に示すように、他の化学改質剤をさらに添加してもよい。

すなわち図5では、金属アルコキシド501と機能性キレート剤502と
5 化学改質剤503を2:1:2[単位;mmol]の割合で適当な有機溶媒に溶解して反応させた溶液504を調製し、加水分解・重縮合を行い、焼成することにより本発明の有機無機ハイブリッド材料505を得る例を示してある。水の添加量としては、先に述べたのと同様、金属アルコキシドに対して2当量以上6当量以下が好ましい。ただし、加水分解は必ずしも必要で
10 はない。

なおここでは、化学改質剤503としてアセト酢酸エチルを用いているが、本発明ではこれに限定されるものではなく、析出が起こらないようゾルを安定化し、かつ焼成等によって最終的には脱離しやすいものであればよい。また、化学改質剤の添加量は、通常、金属アルコキシドに対し0.5当量以上
15 あれば効果を及ぼすことができる。また、金属アルコキシドの金属は通常、6価以下であるため、化学改質剤の添加量は6当量以内が好ましい。

以上で述べた手法は、図3で示したような有機無機ハイブリッド材料を合成する際も、同様に適用することができる。すなわち、上述したゾルに対してさらに芳香族化合物を添加し、同様にゾルーゲル法により合成すればよい
20 だけである。

なお、上述のようにして調製されたゾルから本発明の有機無機ハイブリッド材料を得るプロセスとしては、ゾルを基材上に湿式塗布した後、100℃

以上 300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成することによって、ゲル化および焼結を行えばよい。

- また、図 5 で示したように、 β -ジケトン（図 5 ではアセト酢酸エチル）を化学改質剤として添加している場合は、ゾルを基材上に湿式塗布した後、
- 5 β -ジケトンが金属原子に配位した状態（図 5 であれば、アルミニウムにアセト酢酸エチルが配位した状態）の紫外吸収スペクトルに対して重なりを持つ波長の紫外線を照射し、 β -ジケトンを解離させることによりゲル化を進行させても良い。そしてその後、100℃以上 300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成することにより、本発明の有機無機ハイブリッド材料
- 10 を得ることができる。

ここで、上述した湿式塗布法としては、ディップコート法、またはスピンコート法、またはインクジェット法などを用いることができるが、これらに限定されることはない。

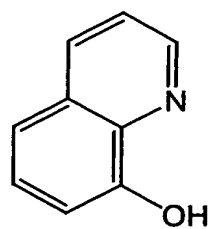
- 次に、以下では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を作製するのに用い
- 15 ることができる材料を具体的に例示する。本発明の有機無機ハイブリッド材料は、図 1 で示したように、少なくとも機能性キレート剤と、金属酸化物マトリクスを有している。

- まず、機能性キレート剤としては、フェノール性水酸基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水
- 20 酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、カ

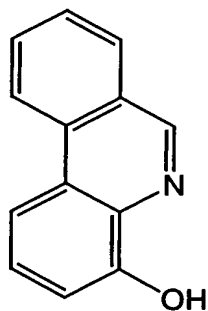
ルボキシシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシシル基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、のいずれかが好ましい。

- 5 フェノール性水酸基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレート
を形成する有機化合物としては、下記構造式(1)～(8)に示す8-ヒド
ロキシキノリンおよびその誘導体が代表的である。また、他の化合物として
は、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリン(下記構造式(9))、2-(2
-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール(下記構造式(10))、2-(2
10 -ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール(下記構造式(11))、2-(2
-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾール誘導体(下記構造式(12)お
よび(13))、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体
(下記構造式(14)および(15))などが挙げられる。さらに、下記構
造式(16)～(18)に示すキノキサリン系、フェナジン系、ナフチリジ
15 ン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されること
はない。

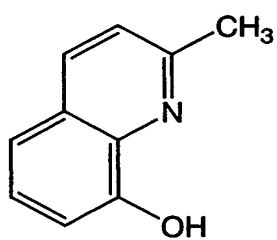
[化 1]



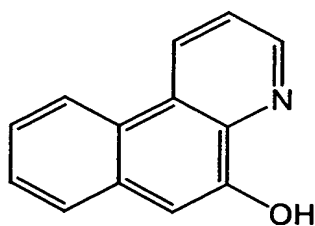
(1)



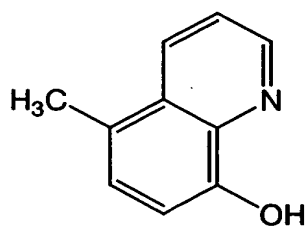
(5)



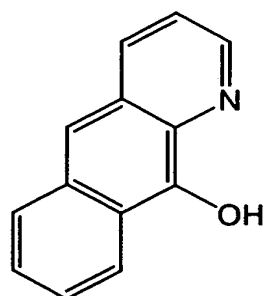
(2)



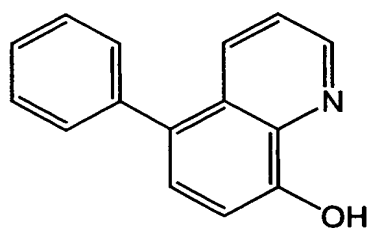
(6)



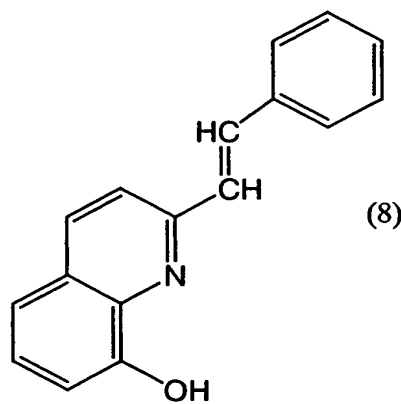
(3)



(7)

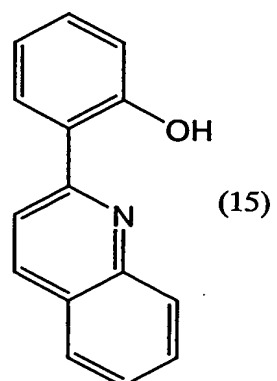
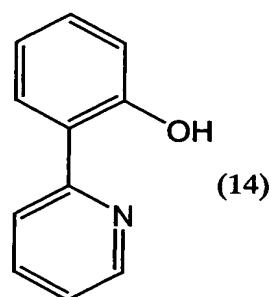
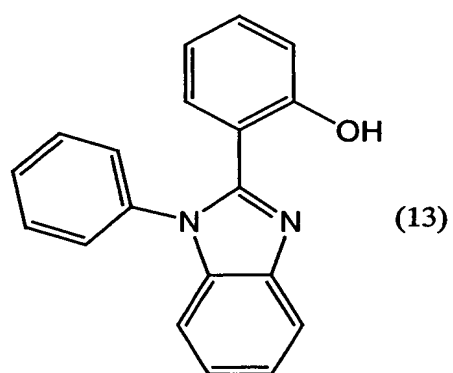
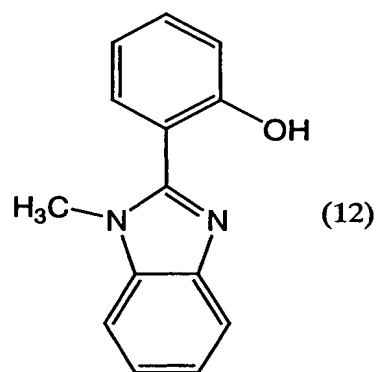
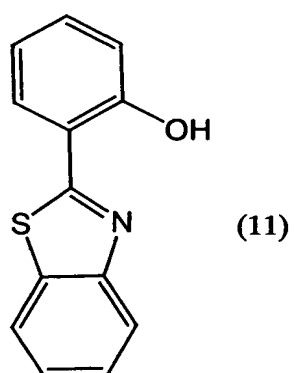
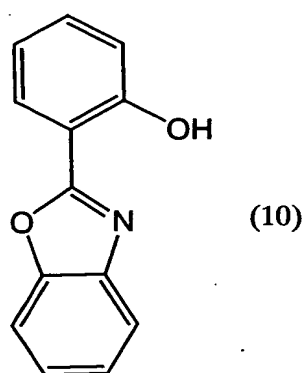
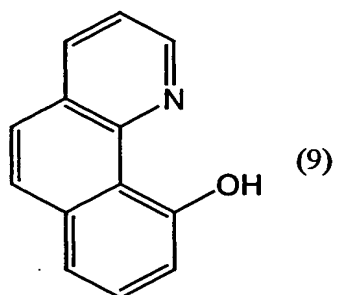


(4)

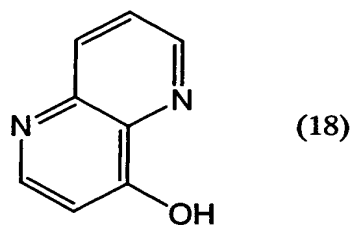
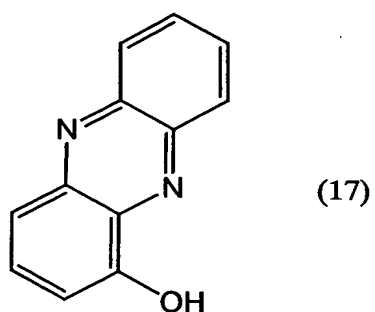
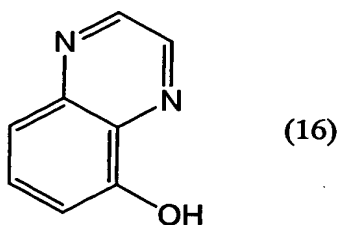


(8)

[化 2]

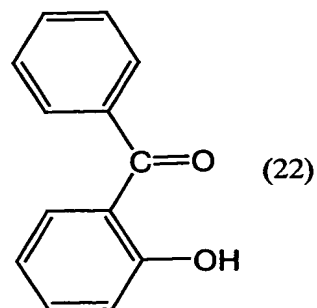
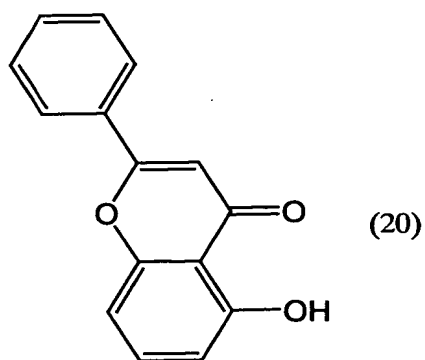
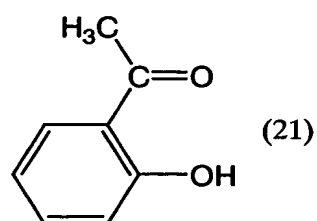
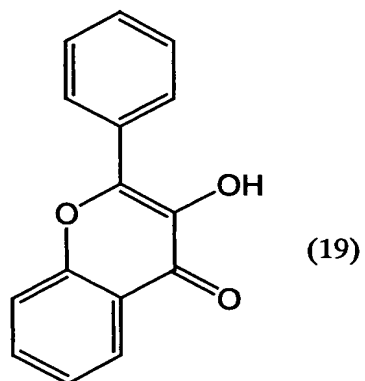


[化 3]



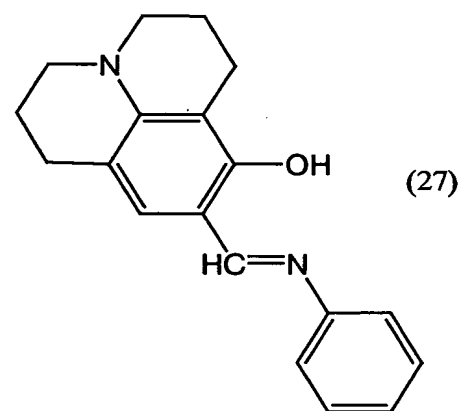
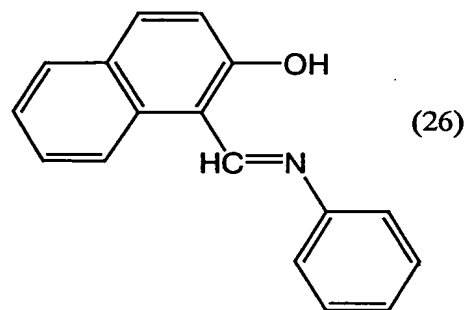
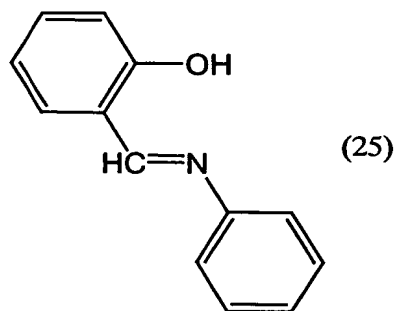
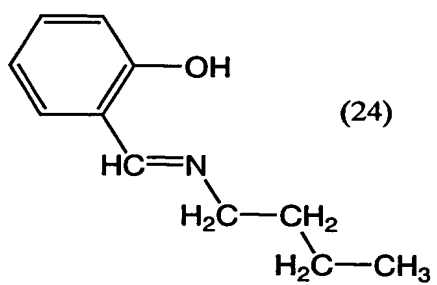
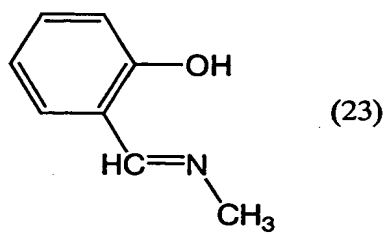
フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物としては、3-ヒドロキシフラボン（下記構造式（19））、5-ヒドロキシフラボン（下記構造式（20））などが代表的である。また、下記構造式（21）～（22）で表されるアセトフェノン系、ベンゾフェノン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。

[化 4]

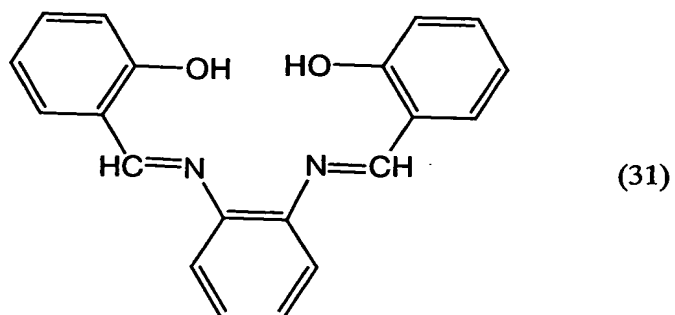
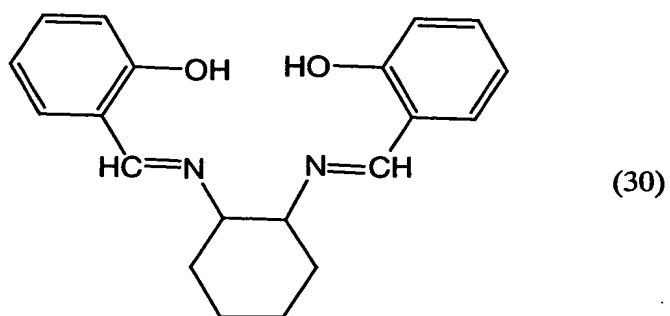
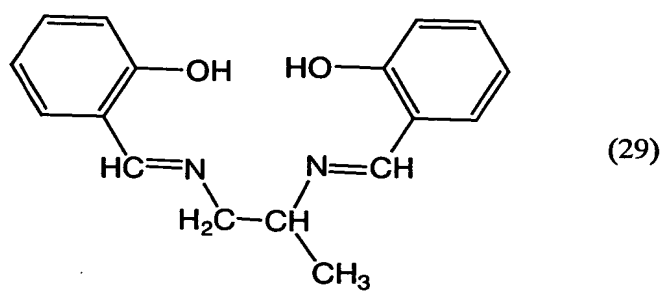
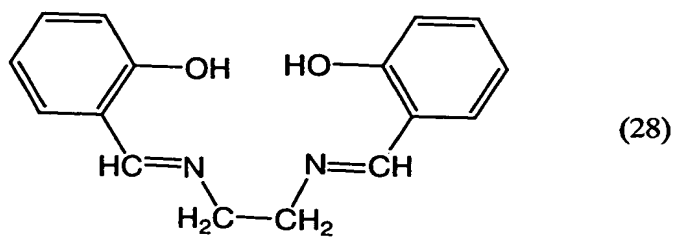


フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物としては、下記構造式(23)～(27)に示すサリチリデンアミン誘導体が代表的である。また、下記構造式(28)～(31)に示すように、サリチリデンアミンの2量体を用いることもできる。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。

[化 5]



[化 6]

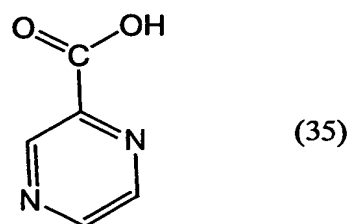
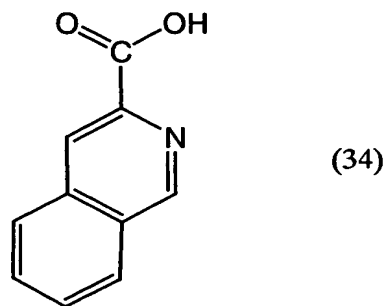
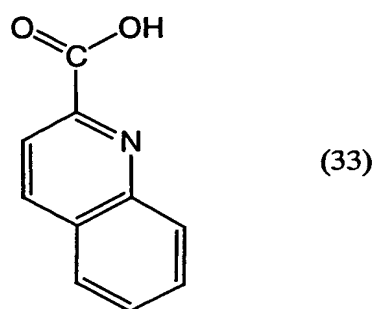
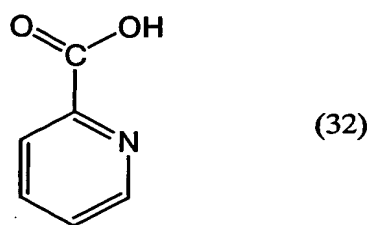


カルボキシル基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物としては、下記構造式(32)～(34)に示すピコリン

酸およびその誘導体が代表的である。また、下記構造式(35)で表されるピラジン系の化合物なども適用可能であるが、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式(32)～(35)で示したように、カルボキシル基が共役している炭素原子に直接結合している

- 5 構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

[化 7]

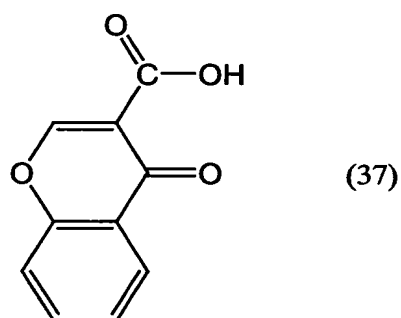
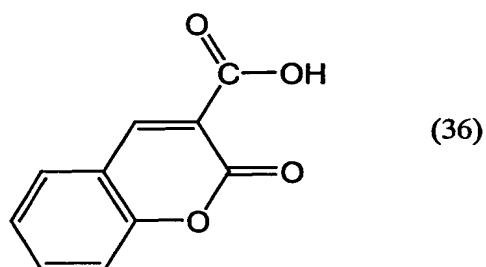


カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物としては、クマリン-3-カルボン酸（下記構造式（36））が代表的である。

5 また、クロモン-3-カルボン酸（下記構造式（37））なども適用可能で

あるが、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式（36）～（37）で示したように、カルボキシル基が共役している炭素原子に直接結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

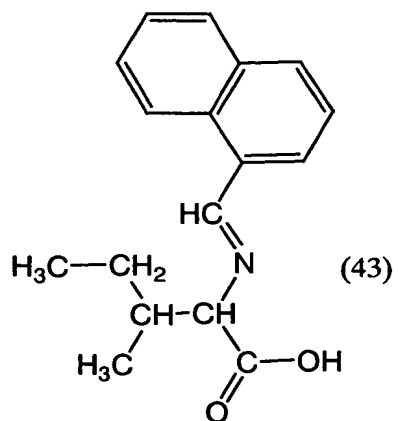
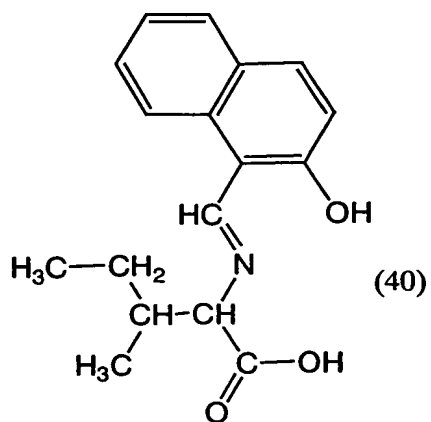
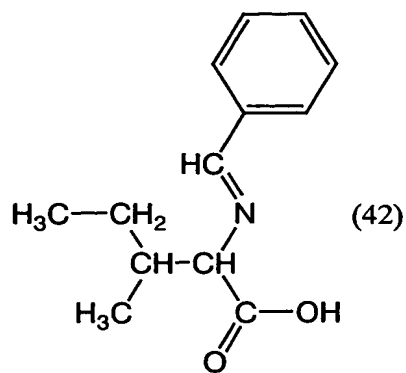
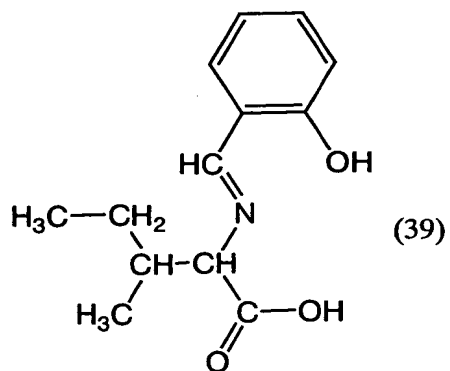
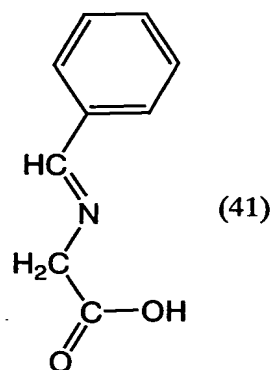
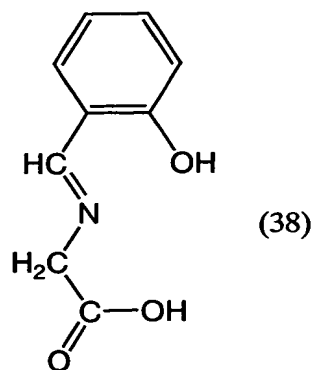
5 〔化8〕



カルボキシル基とアゾメチン基とでキレート进行形成する有机化合物としては、下記構造式（38）～（40）で表されるサリチリデンアミノ酸（これらはフェノール性水酸基も金属に配位するため、上述のフェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレート进行形成する有机化合物でもある）や、下記構造式（41）～（43）で表されるベンジリデンアミノ酸が代表的である。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、本発明においては、下記構造式（38）～（43）で示したように、アゾメチン基の炭素原

子に芳香族環が結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

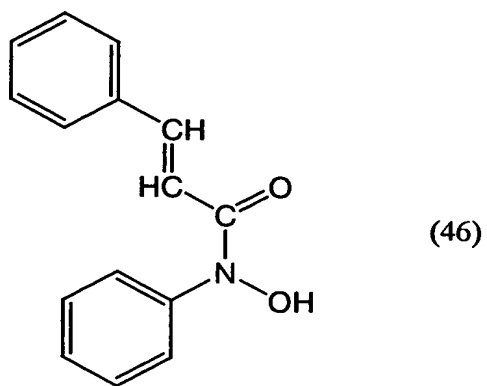
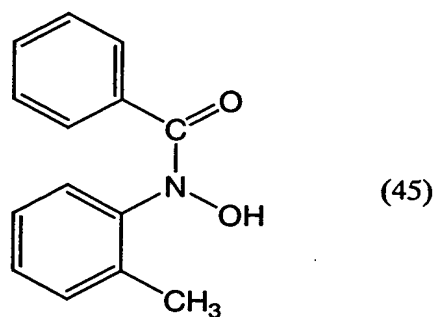
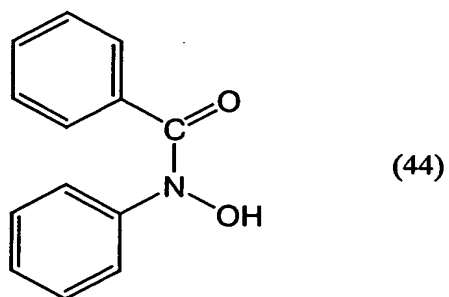
[化9]



ヒドロキシシルアミノ基とカルボニル基とでキレート进行する有機化合

- 物としては、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体（下記構造式（44）および（45））、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミン（下記構造式（46））およびその誘導体などが代表的である。ただし、本発明ではこれらに限定されることはない。なお、
- 5 本発明においては、下記構造式（44）～（46）で示したように、カルボニル基が共役している炭素原子に直接結合している構造か、あるいはヒドロキシルアミノ基が共役している炭素原子に直接結合している構造が、発光性や半導体性の観点から好ましい。

[化 10]



一方、金属酸化物マトリクスの金属元素としては、典型金属・遷移金属が
 可能であるが、特に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウ
 5 ム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフ
 ニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を適用することによ
 り、発光性に関しては有効となる。一方、他の遷移金属を適用すると、発光

性に関しては弱くなる場合が多いが、 $d-d$ 遷移による可視光領域の吸収が生じるため、着色性に関しては有効となる。

また、金属酸化物マトリクスを形成するための原料としては、ゾルーゲル法を前提とすると、上述したように金属アルコキシドが好適である。その種類としては、金属の n -プロポキシド、イソプロポキシド、 n -ブトキシド、 sec -ブトキシド、 $tert$ -ブトキシドなどが挙げられる。なお、ゾルーゲル法は液相反応を利用するため、これらのアルコキシドは液状であるか、あるいは有機溶媒に溶解しやすいものが好ましい。

その有機溶媒としては、機能性キレート剤と金属アルコキシドを溶解できるものであれば何であってもよく、低級アルコール類、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル、クロロフォルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、アセトンなどが挙げられ、これらを単独もしくは混合して使用することができる。特に、加水分解・重縮合のための水を添加することを考慮すると、低級アルコール類、THF、アセトニトリルが水と混合しやすく好ましい。また、これらの溶媒は焼成により容易に蒸発するのも、好ましい理由の一つである。

なお、上述した低級アルコール類としては、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 sec -ブタノール、 $tert$ -ブタノールなどを用いることができる。これらのアルコール類は、金属アルコキシドのアルコキシル基と同類のもの（すなわち、金属アルコキシドとして n -プロポキシドを用いるのであれば n -プロパノール）を用いることが、アルコキシル基の交換反応を防ぐという観点や、溶解性の観点か

ら好ましい。

また、化学改質剤としては公知のものを用いることができるが、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイルアセトン等に代表される β -ジケトンが好ましい。

- 5 さらに、図3で示したように、本発明の有機無機ハイブリッド材料に対してさらに芳香族化合物を添加することが可能であるが、この時の芳香族化合物としては、有機色素や有機発光体、あるいは有機半導体を用いることができる。有機色素としては、フタロシアニン誘導体、アントラキノン誘導体、
- 10 ビオラントロン、フェノールフタレイン、マラカイトグリーンなどが着色用の色素として有用である。有機発光体としては、クマリン誘導体、ローダミン類、フルオレセインなどの蛍光体の他、ビス(2-フェニルピリジナト-N, C^{2'}) (アセチルアセトナト) イリジウム (略称: Ir(ppy)₂(acac))、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C^{3'}) (アセチルアセトナト) イリジウム (略称: Ir(btp)₂(acac)) などの
- 15 燐光体が挙げられる。有機半導体としては、4, 4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(略称:TPD)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル(略称: α -NPD)、4, 4', 4''-トリス(N, N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(略称:TDATA)、4, 4', 4''-トリ
- 20 ス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-トリフェニルアミン(略称:MTDATA)などのホール輸送材料や、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジ

アゾール（略称：PBD）、1，3－ビス〔5－（p－t e r t－ブチルフェニル）－1，3，4－オキサジアゾール－2－イル〕ベンゼン（略称：OXD－7）、3－（4－t e r t－ブチルフェニル）－4－フェニル－5－（4－ビフェニリル）－1，2，4－トリアゾール（略称：TAZ）、3－
 5 （4－t e r t－ブチルフェニル）－4－（4－エチルフェニル）－5－（4－ビフェニリル）－1，2，4－トリアゾール（略称：p－E t T A Z）、バソフェナントロリン（略称：B P h e n）、バソキュプロイン（略称：B C P）などの電子輸送材料が挙げられる。

（実施の形態1）

- 10 本実施の形態では、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有し、単なる金属酸化物とはことなる機能を発現することができる材料を提供することを目的とし、合成された有機無機ハイブリッド材料について説明する。本発明の有機無機ハイブリッド材料は、図1で示したように、少なくとも機能性キレート剤と金属酸化物マトリクスを有している。
- 15 まず、機能性キレート剤としては、フェノール性水酸基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、フェノール性水酸基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基と、窒素原子をヘテロ原子とする複素環とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、カルボキシル基とアゾメチン基とでキレートを形成する有機化合物、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とでキレートを形成する有機化合物、のいずれかが好
- 20

ましい。

キレートを形成する有機化合物として、例えば、上記構造式(1)～(46)に示す化合物を挙げられるが、本発明ではこれらに限定されることはない。

- 5 一方、金属酸化物マトリクスの金属原子としては、種々の典型金属・遷移金属が可能であるが、特に、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム等を適用することにより、発光性に関しては有効となる。一方、他の遷移金属を適用すると、
- 10 発光性に関しては弱くなる場合が多いが、d-d遷移による可視光領域の吸収が生じるため、着色性に関しては有効となる。

- また、金属酸化物マトリクスは、さらに半金属（ホウ素、シリコン、ゲルマニウム、錫、ビスマスなど）の酸化物骨格を含んでいても良いが、その中でも特に、シリコンの酸化物骨格であるシリカ骨格やオルガノシロキサン骨
- 15 格が好ましい。これらの骨格を導入することにより、低屈折率化といったような光学的性質を付与することができる。なお、オルガノシロキサン骨格は有機基を有しているが、その有機基としては、メチル基、フェニル基、ナフチル基等を適用することができ、特にフェニル基やナフチル基等の π 電子を有する有機基が好ましいが、それらに限定されることはない。
- 20 さらに、図3で示したように、本発明の有機無機ハイブリッド材料はさらに芳香族化合物を含むことが可能であるが、この時の芳香族化合物としては、有機色素や有機発光体、あるいは有機半導体を用いることができる。有機色

素としては、フタロシアニン誘導体、アントラキノン誘導体、ピオラントロン、フェノールフタレイン、マラカイトグリーンなどが着色用の色素として有用である。有機発光体としては、クマリン誘導体、ローダミン類、フルオレセインなどの蛍光体の他、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{btp})_2(\text{acac})$ などの燐光体が挙げられる。有機半導体としては、TPD、 α -NPD、TDATA、MTDATAなどのホール輸送材料や、PBD、OXD-7、TAZ、p-EtTAZ、BPhen、BCPなどの電子輸送材料が挙げられる。

上記の構成にすることにより、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有し、単なる金属酸化物とはことなる機能を発現することができる有機無機ハイブリッド材料を実現することができる。より具体的には、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基により、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を実現することができる。

なお、着色性を示すためには、少なくとも350nm～800nmの間、好ましくは380nm～760nmの間に吸収スペクトルのピークを有していればよい。可視光の波長領域は380nm～760nmであるが、350nm～800nmの間に吸収スペクトルのピークを有していれば、吸収スペクトルの一部が可視光の波長領域にかかるため、着色性を示す。

また、発光性に関しては、発光波長は特に限定されるものではないが、可視の発光を得るため、380nm～760nmの波長領域に発光スペクトルのピークを有することが好ましい。半導体性としては、導電率が $10^{-10} \sim$

10³ S/cmの範囲が好ましい。また、有機半導体のように、暗導電率としては絶縁体の範疇であっても薄膜化することにより空間電荷制限電流が流れるものは、半導体性を有すると考えてよい。

また、本実施の形態で示した有機無機ハイブリッド材料は、従来問題とな
5 っていた、最終的に金属酸化物マトリクスに有機基が存在しないことによる相溶性の問題を解決することができる。

(実施の形態2)

以下では、実施の形態1に示した有機無機ハイブリッド材料を合成するための塗布用組成物について説明する。本発明の塗布用組成物は、少なくとも
10 金属アルコキシドおよび／または金属塩、機能性キレート剤、および有機溶媒を含んでいる。

なお、機能性キレート剤の具体例に関しては、上述の構造式(1)～(4
6)の如き有機化合物を用いればよい。機能性キレート剤の添加量は、金属アルコキシドに対して0.01等量以上2等量以下が好ましく、さらに好ま
15 しくは0.1等量以上1等量以下である。これらの範囲であれば、効果的に析出を防ぐことができる。

金属アルコキシドの種類としては、金属のメトキシド、エトキシド、n-プロポキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシドなどが挙げられる。一方、金属塩としては、金属の塩
20 化物、酢酸塩などが挙げられる。これら金属アルコキシドや金属塩における金属の種類としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフ

ニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、インジウム等が好ましい。なお、ゾルーゲル法は液相反応を利用するため、これらのアルコキシドや塩は液状であるか、あるいは有機溶媒に溶解しやすいものが好ましい。

- また、本発明の有機無機ハイブリッド材料に対し、さらに半金属(ホウ素、
- 5 シリコン、ゲルマニウム、錫、ビスマスなど)の酸化物骨格を導入することを考慮し、本発明の塗布用組成物に半金属のアルコキシドを添加してもよい。この時のアルコキシドの種類としては、これら半金属のメトキシド、エトキシド、*n*-プロポキシド、イソプロポキシド、*n*-ブトキシド、*sec*-ブトキシド、*tert*-ブトキシドなどが挙げられる。
- 10 特に、本発明の有機無機ハイブリッド材料に対し、さらにシリカ骨格またはオルガノシロキサン骨格を導入することを考慮し、本発明の塗布用組成物にアルコキシシランやオルガノアルコキシシラン、あるいはオルガノシロキサンを単独または混合して添加してもよい。これらを添加した塗布用組成物は沈殿を生じにくく、保存安定性がよいというメリットがある。添加量とし
- 15 ては、塗布用組成物内の金属原子数に対して0.5等量以上10等量以下が好ましく、特に1等量以上2等量以下の範囲では極めて高い保存安定性が得られる。なお、アルコキシシランとしては、テトラメトキシシランやテトラエトキシシラン等が挙げられる。また、オルガノアルコキシシランとしては、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリエトキシ-
- 20 1-ナフチルシラン等が挙げられる。また、オルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン等が代表的である。

有機溶媒としては、機能性キレート剤と金属アルコキシドを溶解できるも

のであれば何であってもよく、低級アルコール類、テトラヒドロフラン (THF)、アセトニトリル、クロロホルム、ジクロロエタン、クロロベンゼン、アセトンなどが挙げられ、これらを単独もしくは混合して使用することができる。特に、加水分解・重縮合のための水を添加することを考慮すると、

- 5 低級アルコール類、THF、アセトニトリルが水と混合しやすく好ましい。また、これらの溶媒は焼成により容易に蒸発するのも、好ましい理由の一つである。

なお、上述した低級アルコール類としては、炭素数が1～6であることが好ましく、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、

- 10 *n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノールなどを用いることができる。これらのアルコール類は、金属アルコキシドのアルコキシ基と同類のもの（すなわち、金属アルコキシドとして*n*-プロポキシドを用いるのであれば*n*-プロパノール）を用いることが、アルコキシ基の交換反応を防ぐという観点や、溶解性の観点から好ましい。

- 15 また、本発明の塗布用組成物に水を添加する場合、金属アルコキシドおよび／または金属塩の金属が通常2価～6価であるため、金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して2当量以上6当量以下が好ましい。

また、本発明の塗布用組成物は化学改質剤を含んでいてもよいが、化学改質剤としては公知のものを用いることができ、アセチルアセトン、アセト酢

- 20 酸エチル、ベンゾイルアセトン等に代表される β -ジケトンが好ましい。その他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アセトール、アセトイン、酢酸、乳酸、マンデル酸、クエン酸、酒石酸、シ

ユウ酸、ジアセチル、エチレンジアミンなどの化学改質剤を用いることができる。これら化学改質剤の添加量は、金属アルコキシドおよび／または金属塩に対し 0.5 当量以上 6 当量以下が好ましい。

- さらに、図 3 で示したように、本発明の有機無機ハイブリッド材料に対し
- 5 てさらに芳香族化合物を添加することを考慮し、本発明の塗布用組成物は芳香族化合物を含んでいてもよい。この時の芳香族化合物としては、実施形態 1 で述べた有機色素や有機発光体、あるいは有機半導体を用いることができる。

- 上記した塗布用組成物を用いることより、実施の形態 1 に示したような、
- 10 金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有し、単なる金属酸化物とはことなる機能を発現することができる有機無機ハイブリッド材料を合成することができる。より具体的には、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基により、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を実現することができる。

- 15 さらに、本実施の形態で示した塗布用組成物を用いて有機無機ハイブリッド材料を合成することにより、従来問題となっていた、最終的に金属酸化物マトリクスには有機基が存在しないことによる相溶性の問題を解決することができる。

- ところで、本発明の有機無機ハイブリッド材料の応用範囲としては、ガラ
- 20 ス上に塗布することによる着色ガラスや蛍光ガラスへの応用が挙げられる。また、他に有用な応用例として、エレクトロルミネッセント素子への応用が挙げられる。以下では、そのエレクトロルミネッセント素子の実施形態につ

いて、詳細に説明する。

(実施の形態 3)

本実施の形態 3 では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いたキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子の構成について、図 6 (a) を用いて説明する。図 6 (a) では基板を省略しているが、陽極 6 0 1、陰極 6 0 3 のいずれの側に基板があっても良い。

図 6 (a) は、本発明の有機無機ハイブリッド材料からなる発光層 6 0 2 を、陽極 6 0 1 と陰極 6 0 3 の間に挟んだ構造のエレクトロルミネッセント素子である。この時、マトリクスに結合した機能性キレート剤が電子輸送性を示す場合は、上述したようなホール輸送材料をさらに添加することが好ましい。また、マトリクスに結合した機能性キレート剤がホール輸送性を示す場合は、上述したような電子輸送材料をさらに添加することが好ましい。なぜならば、それらの添加物を加えることで、キャリアの注入・輸送バランスを向上させ、発光効率を向上させることができるからである。さらに、上述したような有機発光体（蛍光体や燐光体）を添加し、その発光を取り出しても良い。無論、機能性キレート剤からの発光を取り出しても良い。

また、機能性キレート剤は半導体性を示す（キャリアを運ぶ担い手となる）一方で、金属酸化物マトリクスの多くは絶縁性を示すため、機能性キレート剤の量が少なくなると発光層 6 0 2 が絶縁体となってしまう。したがって本実施の形態 1 のように、本発明の有機無機ハイブリッド材料をキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子に適用する場合は、機能性キレート剤の金属原子に対する割合は 0.1 当量以上が好ましい。

陽極 601 の材料としては、仕事関数の大きい導電性材料を用いることが好ましい。陽極側を光の取り出し方向とするのであれば、インジウム－スズ酸化物 (ITO)、インジウム－亜鉛酸化物 (IZO) 等の透明導電性材料を用いればよい。また、陽極側を遮光性とするのであれば、TiN、ZrN、

5 Ti、W、Ni、Pt、Cr 等の単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との三層構造等を用いることができる。あるいは、Ti、Al 等の反射性電極の上に上述した透明導電性材料を積層する方法でもよい。

また、陰極 603 の材料としては、仕事関数の小さい導電性材料を用いる

10 ことが好ましく、具体的には、Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg-Ag、Al-Li など) の他、Yb や Er 等の希土類金属を用いて形成することもできる。また、LiF、CsF、CaF₂、Li₂O 等の電子注入層を用いる場合は、アルミニウム等の通常の導電性薄膜を用いることができる。また、

15 陰極側を光の取り出し方向とする場合は、Li や Cs 等のアルカリ金属、および Mg、Ca、Sr 等のアルカリ土類金属を含む超薄膜と、透明導電膜 (ITO、IZO、ZnO 等) との積層構造を用いればよい。あるいは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と電子輸送材料を共蒸着した電子注入層を形成し、その上に透明導電膜 (ITO、IZO、ZnO 等) を積層してもよ

20 い。

なお、陽極 601 と発光層 602 の間には、ホール注入・輸送層を挿入してもよい。ホール注入・輸送層に用いることができる材料としては、先に述

- べたホール輸送材料を用いることができる。その他に、有機化合物であればポルフィリン系の化合物が有効であり、フタロシアニン（略称： H_2-Pc ）、銅フタロシアニン（略称： $Cu-Pc$ ）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリスチレンスルホン酸（略称： PSS ）をドーピングしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称： $PEDOT$ ）や、ポリアニリン（略称： $PAni$ ）、ポリビニルカルバゾール（略称： PVK ）などを用いることもできる。また、五酸化バナジウムのような無機半導体の薄膜や、酸化アルミニウムなどの無機絶縁体の超薄膜も有効である。
- 5
- さらに、陰極 603 と発光層 602 の間には、電子注入・輸送層を挿入してもよい。電子注入・輸送層に用いることができる材料としては、上述した電子輸送材料を用いることができる。その他に、 LiF 、 CsF などのアルカリ金属ハロゲン化物や、 CaF_2 のようなアルカリ土類ハロゲン化物、 Li_2O などのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート（略称： $Li(acac)$ ）や 8-キノリノラト-リチウム（略称： Li_q ）などのアルカリ金属錯体も有効である。
- 10
- 15

なお、本発明では、発光層、ホール注入・輸送層、電子注入・輸送層を含め、陽極と陰極で挟まれた層のことを電界発光層と称する。

- 20
- このようにして得られるエレクトロルミネッセント素子は、機能性キレート剤の種類や添加する有機発光体の種類を変えることによって、様々な発光色を達成することができる。また、例えば、構造式（1）はキレート配位す

ることによって黄緑色に、構造式（８）はキレート配位することによって赤橙色に、構造式（１４）はキレート配位することによって青色に、それぞれ発光するため、これらを適当な割合で混合することによって、白色発光をも容易に達成することができる。

5 （実施の形態４）

本実施の形態４では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた真性エレクトロルミネッセント素子の構成について、図６（b）を用いて説明する。

図６（b）では基板を省略しているが、第１電極６１１、第２電極６１３のいずれの側に基板があっても良い。

- 10 図６（b）は、本発明の有機無機ハイブリッド材料からなる発光層６１２を、第１電極６１１と第２電極６１３の間に挟んだ構造のエレクトロルミネッセント素子である。発光層６１２には、上述したような有機発光体（蛍光体や燐光体）を添加し、その発光を取り出しても良い。無論、機能性キレート剤からの発光を取り出しても良い。

- 15 図６（a）との違いは、電流が流れないよう発光層６１２を絶縁体とし、さらに交流バイアスを印加する手段６１４を用いて駆動することによって、衝突励起による発光（すなわち真性エレクトロルミネッセンス）を導出する点である。この時、発光層６１２を絶縁体とするために、実施の形態１とは逆に、機能性キレート剤の金属原子に対する割合は０．１当量以下が好まし

い。

また、第1電極611と発光層612との間、あるいは第2電極613と発光層612との間に、誘電率の高い誘電体（チタン酸バリウムなど）の層が形成されていてもよい。

5 （実施例）

〔実施例1〕

本実施例では、金属アルコキシドとしてアルミニウム-sec-ブトキシドを、金属原子に対してキレートを形成することにより着色性および発光性および半導体性を示す有機化合物として8-キノリノールを、有機溶媒として
10 イソプロパノールを、化学改質剤としてアセト酢酸エチルを用いた本発明の塗布用組成物（ゾル）の調製法を具体的に例示する。

まず、相対湿度を5%以下に保ったグローブボックス内において、0.493g（2mmol）のアルミニウム-sec-ブトキシド（東京化成工業社製）を2.404g（40mmol）の脱水イソプロパノール（関東化学
15 社製）に分散した。次に、攪拌しながら0.390g（3mmol）のアセト酢酸エチル（キシダ化学社製）を滴下することにより、化学改質された金属アルコキシド溶液を調製した。

これとは別に、同グローブボックス内にて、0.145g（1mmol）の8-キノリノール（東京化成工業社製）を6.010g（100mmol）
20 の脱水イソプロパノールに溶解し、さらに0.090ml（約5mmol）の純水を加えることで、8-キノリノール溶液を調製した。

そして、得られた8-キノリノール溶液を、上述した金属アルコキシド溶

液に攪拌しながら滴下した。滴下と同時に、溶液は無色透明から黄色へと変化した。さらに滴下後1時間攪拌することで、本発明の塗布用組成物（ゾル）を得た。通常の金属錯体の合成で見られるような析出は、全く見られなかった。なお、この時作製したゾルの組成物の比率は、アルミニウム－s e c－

5 ブトキシド：8－キノリノール：アセト酢酸エチル：水：イソプロパノール
 = 2 : 1 : 3 : 5 : 140 [単位；mmol] となっている。

このようにして得られた本発明の塗布用組成物（ゾル）に関し、液膜法によりIR吸収スペクトルを測定した。測定装置は、赤外分光光度計（サーモニコレー社製）を用いた。結果を図11に示す。図11では、その多くのピークは溶媒であるイソプロパノールに帰属されるものであるが、エノール型のC－O伸縮振動である 1610 cm^{-1} 付近およびキレート環形成による6員環のC＝C伸縮振動である 1530 cm^{-1} 付近にピークが観測されており、かつ、ケト型のC＝O伸縮振動である 1730 cm^{-1} がごくわずかし

10 しか観測されていない。したがって、アセト酢酸エチルのほとんどはキレー

15 ト環を形成している（化学改質の役割を果たしている）ことを示唆している。また、上述の通り、8－キノリノール溶液を滴下すると同時に黄色に着色している

ので、8－キノリノールも明らかにキレート環を形成している。以上のことから、本実施例のゾルにおいては、アセト酢酸エチル、8－キノリノール共に、アルミニウムにキレート配位していることがわかった。

20 [実施例2]

本実施例では、アルミナマトリクスに8－キノリノールがキレート配位した本発明の有機無機ハイブリッド材料の合成法を具体的に例示する。

まず、実施例 1 で得られたゾルを $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターに通しながら石英基板上に滴下し、 $800\ \text{rpm} \cdot 30\ \text{秒}$ の条件でスピコートした。スピコート後、下記表 1 に示す 4 通りの条件にて乾燥・焼成し、(1) ~ (4) の計 4 種類のサンプルを得た。なお、焼成はガス置換炉内において窒素雰囲気下で行った。

[表 1]

サンプル No.	乾燥・焼成条件
(1)	室温で大気下に放置して乾燥
(2)	80°C で 1 h 焼成
(3)	(2) の条件で焼成後、さらに 150°C で 1 h 焼成
(4)	(3) の条件で焼成後、さらに 200°C で 1 h 焼成

紫外・可視分光光度計（日本分光社製）を用い、(1) ~ (4) の各サンプルの UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。結果を図 12 に示す。図 12 に示す通り、(2) と (3) を比較すると、(2) における $260 \sim 270\ \text{nm}$ のブロードなスペクトルが、(3) では $260\ \text{nm}$ のシャープなスペクトルに変化している。8-キノリノールが金属とキレート環を形成すると、 $370 \sim 380\ \text{nm}$ および $260\ \text{nm}$ 付近の二箇所吸収が観測される。一方、アセト酢酸エチルが金属とキレート環を形成すると、 $270\ \text{nm}$ 付近に吸収が観測される（比較例 1 にて後述）。したがって、 80°C 以下においては、8-キノリノールおよびアセト酢酸エチルの両方が配位しており、 $260\ \text{nm}$ と $270\ \text{nm}$ の吸収が重なってブロードな吸収が現れていると考え

られる。また、150℃で焼成すると、アセト酢酸エチルのキレート配位はほとんどが外れる一方で、8-キノリノールのキレート配位は残っているため、260 nm付近のシャープなピークが残ったと考えられる（実際、370～380 nmの吸収も消失しておらず、サンプルの色も黄色を呈している）。
5 ことから、キレート配位した状態の8-キノリノールは残っていることが示唆される）。

ゾルーゲル法では、焼成によりアセト酢酸エチルのような化学改質剤が脱離し、金属酸化物マトリクス（金属-酸素-金属の結合）が形成されることが知られている。したがって、図12から、(3) および (4) のサンプル
10 （すなわち150℃～200℃の焼成条件）においては、アルミナマトリクスが形成され、かつ機能性キレート剤である8-キノリノールがアルミニウムに配位した状態であると言える。以上のことから、本発明の有機無機ハイブリッド材料が合成されたことがわかった。

なお、(3) および (4) は、可視光領域にかかるブロードな吸収（ピーク
15 クトップは370～380 nmである）により黄色に着色しており、本発明を実施することで、着色性の有機無機ハイブリッド材料が合成できることがわかる。

また、(3) および (4) のフォトルミネッセンスを測定した結果を図13に示す。励起光は365 nmとした。図13に示す通り、いずれのサンプルも530 nm付近にピークを有する黄緑色発光を呈した。したがって、本
20 発明を実施することで、発光性の有機無機ハイブリッド材料も合成できることがわかる。

〔比較例 1〕

本比較例では、実施例 1 のゾルから 8-キノリノールを除いた状態の従来のゾル（すなわち、金属アルコキシドとしてアルミニウム-sec-ブトキシドを、化学改質剤としてアセト酢酸エチルを、有機溶媒としてイソプロパノールを用いたゾル）を調製し、塗布・焼成を行った。

まず、実施例 1 と同様の手法で、アルミニウム-sec-ブトキシド：アセト酢酸エチル：水：イソプロパノール＝2：3：5：140〔単位；mmol〕のゾルを調製した。次いで、実施例 2 と同様に石英基板上にスピコートし、上述した表 1 の条件（（1）～（4））で乾燥・焼成した計 4 種類のサンプルを得た。

本比較例における（1）～（4）の各サンプルの UV-Vis 吸収スペクトルを測定した結果を、図 14 に示す。図 14 に示す通り、アセト酢酸エチルが金属とキレート環を形成することにより生じる 270 nm 付近の吸収は、焼成温度の上昇に伴い大きく減少していく。すなわち、焼成温度の上昇に伴ってアセト酢酸エチルが脱離し、150～200℃ではほぼ完全に除去され、ただの非晶質アルミナ薄膜になっていることが示唆される。したがって、有機無機ハイブリッド材料を形成することはできなかった。

また、（1）や（2）の状態（すなわち、80℃以下の焼成温度）においてはアセト酢酸エチルのキレート環は残存しているが、着色性・発光性等の機能は全く観測されなかった。

〔実施例 3〕

本実施例では、本発明の有機無機ハイブリッド材料の電流－電圧特性につ

いて、具体的に例示する。

まず、実施例 1 と同様の手法にて、アルミニウム-sec-ブトキシド：8-キノリノール：アセト酢酸エチル：水：イソプロパノール＝4：1：4：12：100 [単位；mmol] のゾルを調整した。

- 5 次に、ITOからなる電極が2mm角の大きさを形成されている基板に対し、上述のゾルを0.45 μm のフィルターに通しながら滴下し、800 rpm・60秒の条件でスピコートした。スピコート後、大気雰囲気下にて、80℃で1時間、次いで200℃で2時間焼成し、ITO上に本発明の有機無機ハイブリッド材料からなる薄膜を得た。さらにこの薄膜上に、真空
- 10 蒸着装置にてAlを約100nm蒸着した。

- このようにして得られた素子に対し、ITOをプラスに、Alをマイナスにバイアスした時の電流-電圧特性を図15(a)に示す。この素子では、25Vの電圧を印加することにより、0.1mA/cm²の電流密度で電流が流れた。また、図15(a)の電流-電圧特性を両対数プロットすると図
- 15 15.(b)のようになり、10V付近に明確な屈曲点が現れた。この屈曲点は一般に、オーム電流領域から空間電荷制限電流領域へ移行する際に現れると考えられているため、本発明の有機無機ハイブリッド材料は十分な量の空間電荷制限電流を流している、すなわち半導体性を示すことがわかった。

[実施例 4]

- 20 本実施例では、金属塩として塩化アルミニウムを、金属原子に対してキレートを形成することにより着色性および発光性および半導体性を示す有機化合物として8-キノリノールを、有機溶媒としてエタノールを用い、さら

にアルコキシシランとしてテトラエトキシシランを加えた本発明の塗布用組成物（ゾル）の調製法を具体的に例示する。

まず、0.533 g (4 mmol) の塩化アルミニウム（キシダ化学社製）と0.581 g (4 mmol) の8-キノリノール（東京化成工業社製）を
5 20 ml のエタノールに溶解させた。次に、これとは別に、1.667 g (8 mmol) のテトラエトキシシラン（TEOS）（和光純薬工業社製）を8 ml のエタノールに分散した溶液を調製し、上述のエタノール溶液に加えた。さらに水を4 ml 添加した。なお、この時のpHは1～3程度であった。

そして、得られた溶液を1.5時間ほど攪拌した後、2日間静置すること
10 により、本発明の塗布用組成物（ゾル）を得た。なお、この時作製したゾルの組成物の比率は、塩化アルミニウム：8-キノリノール：TEOS＝4：4：8 [単位；mmol] となっている。また、この塗布用組成物においては、1週間が経過した後においても析出は全く見られなかった。

[実施例 5]

15 本実施例では、金属酸化物マトリクスに加え、シリカ骨格をさらに含む本発明の有機無機ハイブリッド材料について具体的に例示する。

まず、実施例4で得られたゾルを0.45 μ mのフィルターに通しながら石英基板上に滴下し、800 rpm・30秒の条件でスピコートした。スピコート後、大気雰囲気下にて、60℃で1時間乾燥し、次いで150℃
20 で2時間焼成することにより本発明の有機無機ハイブリッド材料を得た。

得られた有機無機ハイブリッド材料をX線光電子分光法（ESCAまたはXPSと呼ばれる）により分析したところ、SiO₂（シリカ）骨格を示す

103 eV 付近、および Al_2O_3 (アルミナ) 骨格を示す 75 eV 付近にピークが検出された。また、原料の塩化アルミニウムに含まれている塩素の量は、検出限界以下であった。したがって、シリカ骨格およびアルミナ骨格が形成されていることが示唆される。

- 5 また、実施例 2 と同様に、370～380 nm に吸収スペクトルのピークが見られるため、8-キノリノールはアルミニウムに対してキレート環を形成していることがわかった。以上のことから、本発明の有機無機ハイブリッド材料が合成されたことがわかった。

10 なお、本実施例の有機無機ハイブリッド材料は、実施例 2 と同様、可視光領域にかかるブロードな吸収（ピークトップは 370～380 nm である）により黄色に着色していた。また、530 nm 付近にピークを有する黄緑色発光を呈した。

[実施例 6]

15 本実施例では、金属塩として塩化アルミニウムを、金属原子に対してキレート形成することにより着色性および発光性および半導体性を示す有機化合物として 8-キノリノールを、有機溶媒としてエタノールを、アルコキシシランとしてテトラエトキシシランを用いた本発明の塗布用組成物（ゾル）を調製し、それを用いて本発明の有機無機ハイブリッド材料を合成した例を具体的に例示する。また、それに対する比較例を例示する。

20 [実施例 6-1 および 6-2]

本実施例では、実施例 4 と同様の手法にて、下記表 2 に示すような組成のゾルを調製した。エタノールおよび水の量は実施例 4 と同じとした。実施例

6-1では、実施例4と同様、析出は全く見られなかった。また、実施例6-2では若干の析出が見られたものの、十分に塗布が可能であった。なお、この時のpHは1～3程度であった。

[表2]

5 実施例6におけるゾルの組成比

	実施例6-1	実施例6-2	比較例2	比較例3
塩化アルミニウム	4	4	—	4
8-キノリノール	4	4	—	12
TEOS	8	40	8	8
塩酸	なし	なし	あり※	あり※
Alq ₃	—	—	4	—

単位 ; [mmol]

※ 実施例6-1および6-2とpHを揃えるために添加

[比較例2]

8-キノリノールを配位子として有する金属錯体(分子)であるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(略称: Alq₃)が単にシリカ中に分散されている状態を作製するため、上記表2中に示した組成のゾルを調製した。エタノールおよび水の量は実施例4と同じとした。本比較例のゾルにおいては、Alq₃の溶解性が悪く、完全な液状は得られなかった。

[比較例3]

15 さらに比較のため、上記表2中に示した組成のゾル(すなわち、3価の金属であるアルミニウムに対して、配位子の数が飽和するよう、8-キノリノ

ールを3等量加えたもの)を調製した。エタノールおよび水の量は実施例4と同じとした。

- 次に、表2で得られた4種類のゾル(ただし、比較例2のゾルは析出がひどいため、上澄み液を用いた)をそれぞれ0.45 μm のフィルターに通しながら石英基板上に滴下し、800 rpm・30秒の条件でスピンコートした。スピンコート後、大気雰囲気下にて、60℃で1時間乾燥し、次いで120℃で2時間焼成することにより、A. 実施例6-1のゾルを用いた本発明の有機無機ハイブリッド材料、B. 実施例6-2のゾルを用いた本発明の有機無機ハイブリッド材料、C. 比較例2のゾルを用いた比較サンプル、D. 比較例3のゾルを用いた比較サンプル、をそれぞれ得た。いずれも黄色に着色していた。

- これら4種類のサンプルをエタノールに浸漬し、5分放置したところ、サンプルAおよびサンプルBにおいては着色が剥がれ落ちなかったが、サンプルCおよびサンプルDは着色が剥がれ落ちてしまっていた。その様子を図16に示す。

- このような結果から、本発明の有機無機ハイブリッド材料であるサンプルAおよびBにおいては、8-キノリノールがアルミナマトリクスに直接結合しているため、容易に有機基(8-キノリノール)が脱離しなかったものと考えられる。一方、比較サンプルのCおよびDは、単にシリカ中に Al_2O_3 分子が分散している状態であるため、8-キノリノールと金属酸化物マトリクスとの間に相互作用がなく、簡単に Al_2O_3 として溶出してしまったものと考えられる。

[実施例 7]

本実施例では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を、キャリア注入型エレクトロルミネッセント素子に応用する例を具体的に例示する。素子構造としては、図 6 (a) で示した構造に、ホール注入・輸送層を挿入した構造を用いる。

まず、絶縁表面を有するガラス基板上に陽極が形成される。材料として透明導電膜である ITO を用い、スパッタリング法により 110 nm の膜厚で形成する。陽極の形状は、2 mm × 2 mm の大きさとする。

次に、陽極上に、PEDOT と PSS が混合された水溶液をスピンコートし、150℃にてベークすることによって、約 30 nm のホール注入・輸送層を得る。さらに、実施例 1 で述べたゾルをホール注入・輸送層の上にスピンコートし、80℃で 1 時間、150℃で 2 時間ベークすることにより、発光層を形成する。このようにして形成されたホール注入・輸送層と発光層が、電界発光層として機能する。

最後に、陰極を形成する。なお、本実施例では、アルミニウム・リチウム合金 (Al-Li) を抵抗加熱による真空蒸着法により、100 nm 形成する。

以上により、本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子が形成される。なお、本実施例 3 では、基板上に陽極を形成する場合について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、基板上に陰極を形成することもできる。ただし、この場合 (すなわち陽極と陰極とを入れ替えた場合) には、電界発光層の積層順が本実施例で示した場合と逆になる。

さらに、本実施例では、陽極は透明電極であり、陽極側から電界発光層で生じた光を出射させる構成としているが、本発明はこれに限定されることはなく、透過率を確保するために適した材料を選択することにより陰極側から光を出射させる構成とすることもできる。

5 〔実施例 8〕

本実施例では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を表面に塗布したガラス製品について、具体的に例示する。

まず、実施例 1 で示したゾルを調製し、透明なガラス瓶を浸漬（ディップコート）することにより表面を塗装する。次に、このガラス瓶を 80℃で 1
10 時間、150℃で 2 時間バークすることにより、黄色の着色ガラス瓶が得られる。また、黄緑色蛍光性のガラス瓶が得られる。

鉄等の不純物を添加することにより着色させる従来の着色ガラス瓶は、リサイクルが困難であるという問題を抱えているが、本実施例 4 で得られたようなガラス瓶は、ガラスの熔融温度以上に加熱するなどの手法によって表層
15 の有機無機ハイブリッド材料から単離することができるため、容易にリサイクルすることができる。

〔実施例 9〕

本実施例では、画素部に本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子を有する発光装置について、図 7 を用いて説明する。なお、図 7（A）
20 は、発光装置を示す上面図、図 7（B）は図 7（A）を A-A' で切断した断面図である。点線で示された 701 はソース側駆動回路、702 は画素部、703 はゲート側駆動回路である。また、704 は封止基板、705 はシー

ル剤であり、シール剤 7 0 5 で囲まれた内側の領域 7 0 6 は、不活性ガスが充填された空間になっていてもよいし、樹脂等の固体が充填されていてもよい。

- 5 なお、7 0 7 はソース側駆動回路 7 0 1 及びゲート側駆動回路 7 0 3 に入力される信号を伝送するための接続配線であり、外部入力端子となる F P C (フレキシブルプリントサーキット) 7 0 8 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは F P C しか図示されていないが、この F P C にはプリント配線基盤 (P W B) が取り付けられていてもよい。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、
- 10 それに F P C もしくは P W B が取り付けられた状態をも含むものとする。

次に、断面構造について図 7 (B) を用いて説明する。基板 7 1 0 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 7 0 1 と、画素部 7 0 2 が示されている。

- 15 なお、ソース側駆動回路 7 0 1 は n チャンネル型 T F T 7 2 3 と p チャンネル型 T F T 7 2 4 とを組み合わせた C M O S 回路が形成される。また、駆動回路を形成する T F T は、公知の C M O S 回路、P M O S 回路もしくは N M O S 回路で形成しても良い。また、本実施の形態では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成することもできる。

- 20 また、画素部 7 0 2 はスイッチング用 T F T 7 1 1 と、電流制御用 T F T 7 1 2 とそのドレインに電氣的に接続された第 1 の電極 7 1 3 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 7 1 3 の端部を覆って絶縁物

7 1 4 が形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

また、カバレッジを良好なものとするため、絶縁物 7 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 7 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 7 1 4 の上端部のみに曲率半径 ($0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 7 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

10 第 1 の電極 7 1 3 上には、電界発光層 7 1 5、および第 2 の電極 7 1 6 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 7 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO (インジウムスズ酸化物) 膜、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) 膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層
15 膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

また、電界発光層 7 1 5 は、本発明の有機無機ハイブリッド材料をその一部または全体に用いることができる。具体的には、実施例 3 で述べたような構造を適用すればよい。

さらに、電界発光層 7 1 5 上に形成される第 2 の電極 (陰極) 7 1 6 に用

いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂、またはCaN）を用いればよい。なお、電界発光層715で生じた光が第2の電極716を透過させる場合には、第2の電極（陰極）716として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO（酸化インジウム酸化スズ合金）、酸化インジウム酸化亜鉛合金（In₂O₃—ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。

さらにシール剤705で封止基板704を基板710と貼り合わせることで、基板710、封止基板704、およびシール剤705で囲まれた領域706にエレクトロルミネッセント素子717が備えられた構造になっている。なお、領域706には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合のほか、シール剤705が充填される構成も含むものとする。

なお、シール剤705にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。また、封止基板704に用いる材料としてガラス基板や石英基板のほか、FRP（Fiberglass-Reinforced Plastics）、PVF（ポリビニルフロライド）、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

以上のようにして、本発明のキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を得ることができる。

[実施例10]

本実施例では、図7で示した発光装置において、封止基板704側から光

を取り出す上面出射型構造の発光装置を具体的に例示する。その概略図（断面図）を図8（A）に示す。なお、図8（A）では図7の符号を引用する。

図8（A）においては、第1の電極713を遮光性の陽極、第2の電極716を透光性の陰極とすることで、上面出射構造を形成する。したがって、
5 第1の電極713としては、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn膜、Pt膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウムを主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との3層構造等を用いることができる。また、第2の電極716としては、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO、IZO、ZnO等）との
10 積層構造を用いればよい。ここでは、第1の電極713として窒化チタン膜を、第2の電極716としてMg-Ag合金薄膜とITOとの積層構造を適用する。

また、本実施例の発光装置では、本発明の有機無機ハイブリッド材料を用いた白色発光のエレクトロルミネッセント素子717（例えば、実施の形態
15 1で述べたような白色発光の有機無機ハイブリッド材料を含む構成）を用いてフルカラー化させるため、着色層811と遮光層（BM）812からなるカラーフィルター（簡略化のため、ここではオーバーコート層は図示しない）を設けている。

また、エレクトロルミネッセント素子717を封止するために、透明保護
20 層801を形成する。この透明保護層801としては、スパッタ法（DC方式やRF方式）やPCVD法により得られる窒化珪素または窒化酸化珪素を主成分とする絶縁膜、炭素を主成分とする薄膜（ダイヤモンドライクカーボ

ン（DLC）膜、窒化炭素（CN）膜など）、またはこれらの積層を用いることが好ましい。シリコンターゲットを用い、窒素とアルゴンを含む雰囲気
で形成すれば、水分やアルカリ金属などの不純物に対してブロッキング効果
の高い窒化珪素膜が得られる。また、窒化シリコンターゲットを用いてもよ
5 い。また、透明保護層は、リモートプラズマを用いた成膜装置を用いて形成
してもよい。また、透明保護層に発光を通過させるため、透明保護層の膜厚
は、可能な限り薄くすることが好ましい。

なおここでは、エレクトロルミネッセント素子 717 をさらに封止するた
めに、シール剤 705 のみならず、第 2 シール剤 802 により図 7 における
10 領域 706 を充填し、封止基板 704 と貼り合わせる。この封止作業は、不
活性気体雰囲気下で行えばよい。第 2 シール剤 802 に関しても、シール剤
705 と同様、エポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。

[実施例 11]

本実施例では、図 7 で示した発光装置において、基板 710 側と封止基板
15 704 側の両方から光を取り出す両面出射型構造の発光装置を具体的に例
示する。その概略図（断面図）を図 8（B）に示す。なお、図 8（B）では
図 7 の符号を引用する。

図 8（B）においては、基本的な構成は図 8（A）と同様であるが、図 8
（A）と異なる点は、第 1 の電極 713 として ITO 膜や IZO 膜等の透明
20 導電膜を用いる点である。ここでは、ITO 膜を用いることで、両面出射型
構造の発光装置が実現できる。

なお、図 8（B）においては、基板 710 側にはカラーフィルターを設け

ていないが、カラーフィルターを設けて両面共にフルカラー化しても良い。
この場合、基板 7 1 0 側に形成するカラーフィルターは、従来の液晶表示装置等で用いられている手法と同様にして設ければよい。

〔実施例 1 2〕

- 5 本実施例では、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。

- 本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置を用いて作製された電気器具として、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）、ナビゲーションシステム、音響再生装置（カーオーディオ、オーディオコンポ等）、ノート型パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム機または電子書籍等）、記録媒体を備えた画像再生装置（具体的にはデジタルビデオディスク（DVD）等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置）などが挙げられる。これらの電気器具
10 の具体例を図 8 に示す。

- 図 9（A）は表示装置であり、筐体 9 1 0 1、支持台 9 1 0 2、表示部 9 1 0 3、スピーカー部 9 1 0 4、ビデオ入力端子 9 1 0 5 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 1 0 3 に用いることにより作製される。なお、表示装置は、パソコン用、TV 放送
20 受信用、広告表示用などの全ての情報表示用装置が含まれる。

図 9（B）はノート型パーソナルコンピュータであり、本体 9 2 0 1、筐体 9 2 0 2、表示部 9 2 0 3、キーボード 9 2 0 4、外部接続ポート 9 2 0

5、ポインティングマウス 9 2 0 6 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 2 0 3 に用いることにより作製される。

図 9 (C) はモバイルコンピュータであり、本体 9 3 0 1、表示部 9 3 0 2、スイッチ 9 3 0 3、操作キー 9 3 0 4、赤外線ポート 9 3 0 5 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 3 0 2 に用いることにより作製される。

図 9 (D) は記録媒体を備えた携帯型の画像再生装置（具体的には DVD 再生装置）であり、本体 9 4 0 1、筐体 9 4 0 2、表示部 A 9 4 0 3、表示部 B 9 4 0 4、記録媒体（DVD 等）読み込み部 9 4 0 5、操作キー 9 4 0 6、スピーカ一部 9 4 0 7 等を含む。表示部 A 9 4 0 3 は主として画像情報を表示し、表示部 B 9 4 0 4 は主として文字情報を表示するが、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をこれら表示部 A 9 4 0 3、B 9 4 0 4 に用いることにより作製される。なお、記録媒体を備えた画像再生装置には家庭用ゲーム機器なども含まれる。

図 9 (E) はゴーグル型ディスプレイ（ヘッドマウントディスプレイ）であり、本体 9 5 0 1、表示部 9 5 0 2、アーム部 9 5 0 3 を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 5 0 2 に用いることにより作製される。

図 9 (F) はビデオカメラであり、本体 9 6 0 1、表示部 9 6 0 2、筐体 9 6 0 3、外部接続ポート 9 6 0 4、リモコン受信部 9 6 0 5、受像部 9 6 0 6、バッテリー 9 6 0 7、音声入力部 9 6 0 8、操作キー 9 6 0 9、接眼

部 9 6 1 0 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 6 0 2 に用いることにより作製される。

ここで、図 9 (G) は携帯電話であり、本体 9 7 0 1、筐体 9 7 0 2、表示部 9 7 0 3、音声入力部 9 7 0 4、音声出力部 9 7 0 5、操作キー 9 7 0 6、外部接続ポート 9 7 0 7、アンテナ 9 7 0 8 等を含む。本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置をその表示部 9 7 0 3 に用いることにより作製される。なお、表示部 9 7 0 3 は黒色の背景に白色の文字を表示することで携帯電話の消費電力を抑えることができる。

図 1 0 a は両面発光型ノート P C であり、キーボード部 1 0 0 1、ディスプレイ部 1 0 0 2 等を含む。このノート P C の特徴は、図 1 0 b に示すように、表面への発光 1 0 0 3 と裏面への発光 1 0 0 4 の両方を可能にした点にある。これは、例えば図 8 (B) で示したような本発明の両面出射型構造の発光装置を、ディスプレイ部 1 0 0 2 に適用することで達成される。このような構成とすることで、図 1 0 c に示すように、ディスプレイ部 1 0 0 2 を閉じた状態でも、裏面への発光を利用して画像等を見ることができる。

以上の様に、本発明のエレクトロルミネッセント素子を有する発光装置の適用範囲は極めて広く、この発光装置をあらゆる分野の電気器具に適用することが可能である。

請求の範囲

1. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、前記配位子が前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性を示す有機無機ハイブリッド材料。
2. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、350 nm～800 nmに吸収スペクトルのピークを有する有機無機ハイブリッド材料。
3. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、前記配位子が前記金属原子に対してキレートを形成することにより発光性を示す有機無機ハイブリッド材料。
4. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、380 nm～760 nmに発光スペクトルのピークを有する有機無機ハイブリッド材料。
5. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、前記配位子が前記金属原子に対してキレートを形成することにより半導体性を示す有機無機ハイブリッド材料。
6. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノ

ール性水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子は窒素原子をヘテロ原子とする複素環をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記窒素原子とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

7. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノール性水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

8. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、フェノール性水酸基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子はアゾメチン基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記アゾメチン基とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

9. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子は窒素原子をヘテロ原子とする複素環をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記窒素原子とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

10. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボ

ニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

11. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、カルボキシル基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子はアゾメチン基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記アゾメチン基とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

12. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、ヒドロキシルアミノ基由来の酸素原子が前記金属原子に結合している配位子と、を有し、前記配位子はカルボニル基をさらに有し、かつ、前記酸素原子と前記カルボニル基とで前記金属原子に対してキレートを形成している有機無機ハイブリッド材料。

13. 一種または複数種の金属原子を有する金属酸化物マトリクスと、前記金属原子にキレートを形成することにより結合した配位子と、を有し、前記配位子として、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、

サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかの構造を有する配位子を用いた有機無機ハイブリッド材料。

14. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項において、前記金属原子が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかである有機無機ハイブリッド材料。

15. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項において、シリカ骨格またはオルガノシロキサン骨格をさらに含む有機無機ハイブリッド材料。

16. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項において、芳香族化合物をさらに含む有機無機ハイブリッド材料。

17. 請求項 16 において、前記芳香族化合物が有機色素または有機発光体または有機半導体である有機無機ハイブリッド材料。

18. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項において、有機無機ハイブリッド材料を用いたキャリア注入型エレクトロルミネッセント素子。

19. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項において、有機無機ハイブリッド材料を用いた真性エレクトロルミネッセント素子。

20. 請求項 18 に記載の前記キャリア注入型エレクトロルミネッセント素子を用いた発光装置。

21. 請求項 19 に記載の前記真性エレクトロルミネッセント素子を用いた発

光装置。

22. 請求項 1 乃至請求項 13 のいずれか一項に記載の有機無機ハイブリッド材料が成膜されたガラス製品。

23. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

24. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより発光性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

25. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより半導体性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

26. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

27. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

28. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

29. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドお

よび／または金属塩と、カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

30. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、カルボキシル基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

31. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、カルボキシル基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

32. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物。

33. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成する有機化合物と、有機溶媒と、を含み、前記有機化合物が、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、

ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかである塗布用組成物。

34. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、前記金属原子が、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、およびインジウムからなる群より選ばれるいずれかである塗布用組成物。

35. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、アルコキシシランおよび／またはオルガノアルコキシシランおよび／またはオルガノシロキサンをさらに含む塗布用組成物。

36. 請求項 3 5 において、前記アルコキシシランおよび／またはオルガノアルコキシシランおよび／またはオルガノシロキサンの珪素原子の数が、前記金属原子の数に対して 0.5 等量以上、10 等量以下である塗布用組成物。

37. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、前記有機化合物の量が、前記金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して 1 当量以下である塗布用組成物。

38. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、前記有機溶媒が、低級アルコール、またはテトラヒドロフラン、またはアセトニトリルを含む有機溶媒である塗布用組成物。

39. 請求項 3 8 において、前記低級アルコールが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、およびtert-ブタノールからなる群より選ばれるいずれかである塗

布用組成物。

40. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、水をさらに含む塗布用組成物。

41. 請求項 4 0 において、前記水の添加量が、前記金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して 2 当量以上 6 当量以下である塗布用組成物。

42. 請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項において、化学改質剤をさらに含む塗布用組成物。

43. 請求項 4 2 において、前記化学改質剤が β -ジケトンである塗布用組成物。

44. 請求項 4 2 において、前記化学改質剤の添加量が、前記金属アルコキシドおよび／または金属塩に対して 0.5 当量以上 6 当量以下である塗布用組成物。

45. 芳香族化合物をさらに含む請求項 2 3 乃至請求項 3 3 のいずれか一項に記載の塗布用組成物。

46. 請求項 4 5 において、前記芳香族化合物が有機色素または有機発光体または有機半導体である塗布用組成物。

47. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより着色性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

48. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより発光性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

49. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成することにより半導体性を示す有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

50. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

51. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成す

る第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

52. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、フェノール性水酸基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

53. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、カルボキシル基と窒素原子をヘテロ原子とする複素環とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

54. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、カルボキシル基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

55. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、カルボキシル基とアゾメチン基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

56. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、ヒドロキシルアミノ基とカルボニル基とを有する有機化合物と、有機溶媒と、を含む塗布用組成物を基材上に湿式塗布する第一の工程と、100℃以上300℃以下の温度にて常圧下または減圧下で焼成する第二の工程と、を有する有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

57. 少なくとも、一種または複数種の金属原子を有する金属アルコキシドおよび／または金属塩と、前記金属原子に対してキレートを形成する有機化合物と、有機溶媒と、を含み、前記有機化合物が、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体、10-ヒドロキシベンゾ[h]-キノリンおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾイミダゾールおよびその誘導体、2-(2-ヒドロキシフェニル)ピリジンおよびその誘導体、3-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、5-ヒドロキシフラボンおよびその誘導体、サリチリデンアミンおよびその誘導体、ピコリン酸およびその誘導体、クマリン-3-カルボン酸およびその誘導体、サリチリデンアミノ酸およびその誘導体、ベンジリデンアミノ酸およびその誘導体、N-ベンゾイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、N-シンナモイル-N-フェニル-ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、のいずれかである塗布用組成物。

58. 請求項47乃至請求項57のいずれか一項において、前記塗布用組成物はさらに化学改質剤としての β -ジケトンを含む有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

59. 請求項 4 7 乃至請求項 5 7 のいずれか一項において、前記湿式塗布が、ディップコート法、またはスピスコート法、またはインクジェット法、のいずれかである有機無機ハイブリッド材料の製造方法。

要約書

金属原子に対してキレートを形成することによって着色性・発光性・半導体性の機能を発現できる有機化合物（機能性キレート剤）104が、金属酸化物マトリクス103の金属原子に対し、ペンダント状にキレート配位している有機無機ハイブリッド材料を合成する。合成法としては、金属アルコキシドおよび／または金属塩と機能性キレート剤を含むゾル（塗布用組成物）を調製し、ゾルーゲル法により合成すればよい。

上記構成により、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基を有し、単なる金属酸化物とはことなる機能を発現することができる有機無機ハイブリッド材料を合成することができる。つまり、金属酸化物マトリクスに直接結合した有機基により、着色性または発光性または半導体性を発現する機能性の有機無機ハイブリッド材料を実現することができる。

（選択図） 図1